N° 369

L'ARSENIC

ET SES COMBINAISONS

SYNTHÈSE

PRÉSENTÉE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

le 9 décembre 1885

PAR

Aly HEYDAR

Né à Alexandrie (Égypte)

Docteur en médecine
Tri-Lauréat de l'Ecole supérieure de Pharmacie
Lauréat de l'Ecole du Caire
Lieutenant de l'expédition de Darfour

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1re classe

MONTPELLIER
IMPRIMERIE CRISTIN, SERRE ET RICOME, RUE VIEILLE-INTENDANCE, 5
1885

École Supérieure de Pharmacie de Montpellier.

PROFESSEURS

MM. J. E. DIACON (I. P. ✠), DIRECTEUR *Chimie générale.*

J.-E. PLANCHON ✠ ✠✠ (I. P.) *Histoire naturelle des médicaments.* / *Botanique.*

F. JEANJEAN (I. P. ✠). ..... *Chimie analytique et Toxicologie.*

L. SOUBEIRAN ✠✠✠✠..... *Pharmacie.*

A. IMBERT..... *Physique.*

COURS COMPLÉMENTAIRES

MM. MASSOL, chargé du cours..... *Minéralogie.*

COURCHET, chargé du cours... *Matière médicale.*

GAY, chargé du cours..... *Pharmacie chimique.*

B. CAUVY (I. P. ✠), professeur honoraire

AGRÉGÉS

MM. TH. MALOSSE ✠.

G. MASSOL.

L. COURCHET.

F. GAY.

Secrétaire : F.-J. BLAISE.

NOTA.— L'Ecole de pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A mes bien chers Parents

Nul plus que vous ne mérite d'avoir son nom en tête de ces dédicaces ; car c'est à vous que je dois tout.

A la mémoire de mon frère bien regretté

La mort qui te ravit à notre affection, laissa parmi nous un deuil ineffaçable.

A mon beau-frère Rahmy Bey

Attachement éternel et sincère.

A. HEYDAR.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544308_0107

A l'Egypte

Je l'aime par dessus tout.

A la France

A laquelle je dois le succès actuel de mes études et à laquelle je serai éternellement reconnaissant.

A mes Amis

Je garderai toujours un excellent souvenir de vous.

A. HEYDAR.

A Monsieur MISMER

Directeur de la Mission Egyptienne

Au moment où la Mission Egyptienne va perdre en vous un Directeur dont tout le monde regrettera la perte, permettez-moi de vous déclarer que c'est à vous que je dois d'avoir atteint le but de mes études, grâce à votre intelligente direction et aux encouragements sérieux que vous m'avez donnés.

Soyez persuadé que je ne l'oublierai jamais, et que votre élève gardera éternellement le souvenir de vos bienfaits.

A. HEYDAR.

A Monsieur DIACON

Directeur de l'École Supérieure de Pharmacie et Professeur de Chimie.

J'offre mes remerciements et mon éternelle reconnaissance pour le bon vouloir qu'il a mis à ma disposition.

A Monsieur JEANJEAN

Professeur de Toxicologie.

Pour les marques de sympathie qu'il n'a jamais cessé de m'accorder, pendant le cours de mes études.

A Monsieur IMBERT

Professeur de Physique

Hommage très respectueux.

A. HEYDAR.

A Monsieur PLANCHON

Professeur d'Histoire naturelle.

Souvenir plein de reconnaissance.

A Monsieur SOUBEIRAN

Professeur de Pharmacologie.

J'adresse mes plus sincères remerciements pour les excellents conseils et les admirables leçons qu'il m'a donnés.

A Monsieur MALOSSE

Professeur-Agrégé de Physique.

J'offre le gage de ma vive et sincère reconnaissance pour toutes les bontés qu'il a toujours eues à mon égard.

A Messieurs les Professeurs-Agrégés de l'Ecole Supérieure de Pharmacie de Montpellier.

A. HEYDAR.

AVANT-PROPOS.

L'ordre formel de rentrer immédiatement en Egypte m'enlève le temps du choix et de l'étude d'un sujet plus digne du haut enseignement reçu à l'Ecole de Montpellier. J'aurais voulu pouvoir consacrer quelque temps de plus à nos travaux, pour offrir à mes chers Maîtres un gage de reconnaissance digne de l'intérêt qu'ils m'ont toujours prodigué. Mais des motifs très pressants m'appelant dans ma patrie, m'en empêchent.

Pour me conformer aux ordres qui m'ont été transmis dans mon intérêt, je suis forcé de limiter très étroitement mon sujet.

J'ose espérer que mes Maîtres apprécieront avec leur bienveillance habituelle les circonstances qui me sont faites et je les en remercie sincèrement.

Je pars avec l'amer regret de ne pouvoir m'essayer à des recherches personnelles dans le laboratoire spécial de l'Ecole où Monsieur le Directeur Diacon, toujours disposé à encourager le travail, avait bien voulu me dire qu'il me réservait une place, ce dont je lui suis profondément reconnaissant.

Mais j'ai vu la puissante organisation de l'Ecole, et j'emporte la conviction sincère que mes compatriotes trouveront à profusion, à Montpellier plus qu'ailleurs, dans les diverses branches de l'enseignement pharmaceutique, toutes les ressources désirables pour réussir dans leurs études.

L'ARSENIC ET SES COMBINAISONS

CHAPITRE PREMIER.

§ I. — HISTORIQUE.

La connaissance des arsenicaux remonte à la plus haute antiquité.

Aristote et Dioscoride, Celse, C. Aurélianus parlent du sulfure jaune et du sulfure rouge d'arsenic; les premiers alchimistes (Geber, R. Bacon, Alexandre-le-Grand, Paracelse, etc.) en font mention.

Schrœder (1694) avait isolé l'arsenic par la réduction de l'anhydride arsénieux au moyen du charbon. Brandt (1773) l'étudia d'une façon assez exacte. Scheelle (1775) découvrit l'hydrogène arsénié et l'acide arsénique; mais c'est à Berzélius que nous devons la première recherche sur la composition exacte et la constitution des combinaisons de l'arsenic.

De nos jours, grand nombre de chimistes ont apporté leur part de recherches à l'étude des composés du métalloïde qui fait le sujet de notre étude.

§ II. — ÉTAT NATUREL.

On trouve d'abord quatre espèces minéralogiques, dont la réunion constitue le genre arsenic, qui est le premier de la classe des métaux dans les classifications de Werner et de la plupart de ses successeurs, ce sont:

1° *Arsenic natif.*— Forme cristalline: rhomboèdre de 85°41; dureté 3,5; densité 5,8—5,9; rarement cristallisé, ordinairement en masses amorphes, souvent concrétionnées et testacées, quelquefois bacillaires — renferme généralement quelques centièmes de Sb, Bi, etc. — Se rencontre exclusivement dans les mines d'Ag, de Cu, de Ni, de Co, de la Saxe, de la Bohême et des Vosges, riches en minerais arsénifères.

2° *Arsénite, arsénolithe.* — Forme cristalline: octaèdre régulier; dureté 3; densité 3,7; ne se trouve qu'adventivement dans les mines à Kapnieck (Transylvanie), à Joachimsthal (Bohême), à Allemont (Dauphiné), à Sainte-Marie-aux-Mines (Vosges), à Gistain (Pyrénées-Espagnoles), etc.; résulte de réactions chimiques exercées par divers minerais arsénifères; poudre blanche à la surface de ces minerais et quelquefois petites masses concrétionnées ou à fibres soyeuses.

3° *Orpiment, arsenic sulfuré jaune.* — Forme cristalline: prisme orthorhombique; dureté 1,5—2; densité 3,48; poussière jaune clair. Petits cristaux ou masses cristallines, foliacées ou fibreuses dans l'argile (Hongrie, Transylvanie, etc.); dans le gypse (Tyrol); dans la dolomie (Saint-Gothard, Styrie); dans le lignite (Chine, Japon, etc.).

4° *Réalgar (arsenic sulfuré rouge).* — Forme primitive: prisme clinorhombique; dureté 1,5—2; densité 2,4; poussière orange; se rencontre en petits cristaux striés d'un rouge cochenille à Kapnieck (Transylvanie), à Felsobonia (Hongrie), en Chine, au Japon, dans la dolomie du Saint-Gothard, dans les roches volcaniques du Vésuve et de l'Etna, dans les solfatares de Pouzolle et de la Guadeloupe.

Les minéraux suivants contiennent l'arsenic au nombre de leurs éléments constituants:

Le mispickel..... Pyrite arsenicale (à côté se place l'arséniure de fer.

La pharmacosidérite..... Fer arséniaté.

La scorodite..... Hydro-arséniate de fer (espèce peu différente de la précédente).

L'arséniosidérite..... Hydro-arséniate de fer et de chaux (établie par Dufrénay).

La nickeline..... Nickel arsenical.

La clorantite..... Bi-arséniure de nickel (nickeline blanche).

La disomose..... Nickel-arsénio-sulfuré.

La smaltine..... Cobalt arsénical.

La cobaltine..... Arsénio-sulfure de Cobalt.

L'érythrine..... Cobalt arséniaté.

La tennantite..... Cuivre gris arsénifère.

L'olivenite..... Phospho-arséniate de cuivre hydraté.

L'euchroïte..... Hydro-arséniate de cuivre.

La chalkophyllite..... Phospho-arséniate combiné avec un excès d'hydrate de Cu.

La liroconite..... Hydro-phospho-arséniate du Cu et d'alumine.

L'aphanèse..... Hydro-phospho-arséniate du Cu.

La proustite..... Argent sulfuré arsénié.

La hanticone..... Sulfo arséniure (analogue au précédent).

La pharmacolite..... Chaux arséniatée.

La pichropharmacolite... Arséniate de chaux et de magnésie, etc.

Enfin, l'arsenic a été signalé en très petites quantités dans un grand nombre d'eaux minérales, notamment dans celles de Vichy (Bouquet), de Vals, de Plombières, de la Bourboulle, etc., etc.

CHAPITRE II.

§ I.— ARSENIC.

Préparation. — 1° Calcination du mispickel dans des cylindres de terre couchés horizontalement dans un fourneau : As se sublime et se condense dans des tubes en tôle; il reste pour résidu FeS.

2° Réduction de l'anhydride arsénieux par le charbon.

3° Réaction du sulfure d'arsenic sur CaO, sous l'influence de la chaleur.

Propriétés physiques. — Brillant quand il est récent; se ternit à l'air; insoluble dans l'eau, soluble dans les chlorures décolorants, densité: 5,75; b. à 180° sans fondre, à moins qu'on opère sous pression: dans ce dernier cas, liquide transparent; au moment de la sublimation, odeur alliacée caractéristique, qui n'appartient ni à lui, ni à l'anhydride arsénieux. Sa vapeur est jaune (Le Roux). Poids atomique: 75; poids moléculaire: 300; symbole: As; formule: As^4; chaleur spécifique: 0,081.

Propriétés chimiques. — Très oxydable, se recouvre à l'air ordinaire d'une couche d'oxyde, se transformant totalement en As^2O^3 par la chaleur, et brûle avec une flamme bleuâtre; conserve son brillant sous l'eau, qui dissout As^2O^3 qui peut se former, ou sous l'eau chlorée. Brûle dans Cl (quand on le projette en poudre dans ce gaz), avec formation de fumées

blanches de chlorure; se combine de même à Br, I, S, soit à la température ordinaire, soit par la chaleur. Se transforme en acide arsénique sous l'influence de l'acide nitrique ou de l'eau régale; donne par fusion avec KOH un mélange d'arséniure et d'arsénite de K; se présente sous deux états allotropiques, suivant qu'il est obtenu par la calcination du mispikel (gris d'acier très oxydable), ou par la réduction d'As^2O^3 (brillant, d'un blanc d'étain, plus dense et moins oxydable).

§ II. — Combinaisons arsénicales.

L'As est un élément d'atomicité impaire. Il fonctionne tantôt comme pentavalent, tantôt comme trivalent. Ses combinaisons appartiennent aux deux types AsR^5, AsR^3, simples ou condensés (R = radical simple ou composé monovolent).

Ce sont:

Type AsR^5. — 1° L'acide arsénique, ses anhydrides et ses sels.

2° L'acide sulfoarsénique, ses anhydrosulfidés et ses sels.

3° Les hydrates d'arsénium composés, et leurs sels.

4° Les chlorures, bromures, iodures, oxydes, sulfures des arsines tertiaires.

5° Certains composés obtenus par M. Hoffmann, par l'action des éthers dibromhydriques des glycols sur les acides.

6° Le tétrachlorure d'arsenmonométhyle, et l'acide arsenmonométhylique.

7° Les trichlorure, tribromure, triiodure, trioxyde, trisulfure de cacodyle.

8° Les acides cacodylique et sulfocacodylique.

Type AsR^3.—1° Hydrogène arsénié gazeux, et les chlorures, bromures, iodures, fluorures d'As et de AsO.

2° Les arsines, le biodure d'arsénométhyle, les bichlorure, biiodure, oxyde et sulfure d'arsénométhyle, les chlorure, bromure, iodure de cacodyle.

3° Les oxyde et sulfure de cacodyle.

4° L'iodure de diéthylarsine et ses sels.

5° L'anhydride arsénieux, l'anhydrosulfide arsénieux et leurs sels.

Outre les composés des deux types précédents, on connaît les sulfures As^2S^2, $As^{12}S$, As^2S^{18}.

CHAPITRE III

Principales combinaisons Arsénicales.

Nous allons les étudier dans l'ordre suivant :

§ I. Combinaisons minérales :
- A. type AsR^3 simple ou condensé.
- B. type AsR^5 simple ou condensé.
- C. autres types.

§ II. Combinaisons organiques :
- A. type AsR^3 et dérivés.
- B. autres types et dérivés.

§ I. — Combinaisons minérales de l'As.

A.—Type AsR^3 simple ou condensé.

1. Hydrogène arsénié gazeux, hydrure d'arsenic gazeux (AsH^3).

Préparation.—1° Action de HCl sur les arséniures d'étain ou de zinc.

2° Action de l'eau sur l'alliage métallique obtenu par la fusion au rouge de 2 p. de sulfure d'antimoine, 2 p. de crême de tartre et 1 p. d'anhydride arsénieux.

3° Par l'action de H naissant, sur les oxydes de l'As :

$$As^2O^3 + 12\,H = 2\,AsH^3 + 3H^2O.$$

Propriétés physiques. — Gaz incolore, d'odeur alliacée très forte, très toxique (a provoqué la mort du chimiste Gehlen); liquéfiable à — 40° sous 1 atm.; non solidifiable à — 110°: soluble dans 5 vol. d'eau bouillie: la solution aérée abandonne As; densité de vapeur rapportée à H: 39; poids moléculaire: 78.

Propriétés chimiques. — Décomposable en ses éléments par haute température ou étincelles d'induction. Si l'O intervient alors, il oxyde à la fois As et H s'il est en quantité suffisante, H seul s'il est en quantité insuffisante. Quand on allume AsH^3 à l'extrémité effilée d'un tube, il y a oxydation complète à l'extérieur de la flamme et oxydation incomplète (dépôt d'As sur un corps froid) à l'intérieur. Un tube traversé par AsH^3 chauffé au rouge sombre présente dans la partie froide faisant suite à la partie chauffée un anneau noir brillant d'As. AsH^3 ainsi décomposé dans un courant d'H, dépose As en octaèdres réguliers, reconnaissables au microscope. La lumière le décompose aussi, mais lentement; un grand nombre de solutions métalliques le décomposent également en donnant:

1° L'acide correspondant au sel et un dépôt d'arséniure:

$$3\,CuSO^4 + 2\,AsH^3 = 3\,H^2SO^4 + As^2Cu^3.$$

2° Un sel au minimum et de l'As métalloïdique:

$$6HgCl^2 + 2AsH^3 = 6HCl + 3Hg^2Cl^2 + As^2.$$

3° De l'acide arsénieux, puis de l'acide arsénique et un dépôt de métal (Sels d'Au, de Pt, d'Ag):

$$AsH^3 + 6AgA^3O^3 + 3H^2O = 6HA^3O^3 + AsH^3O^3 + Ag^6.$$

Les corps oxydants, tels que les hypochlorites, l'acide nitrique, l'eau régale, les métalloïdes hologènes, le décomposent.

Les hydrates alcalins le transforment à chaud en arsénite, avec dégagement d'H.

Analyse. — 2 vol. (en poids, 0,78) d'AsH^3 sont chauffés avec Sn dans une cloche courbe: il se forme de l'arséniure d'étain et il reste 3 vol. (au poids 0,03) d'H. Donc dans 2 vol. d'AsH^3 pesant 78, il y a 3 vol. d'H pesant 3, et 1/2 vol. d'As pesant 75.

2. Fluorure d'As, As Fl³.

Préparation.— Distillation d'un mélange de 5 p. de fluorure de calcium, 4 p. d'anhydrine arsénieux, 10 p. d'acide sulfurique.

Propriétés physiques.— Liquide fumant; b. à 63°.

Propriétés chimiques. — Attaque le verre, absorbe le gaz ammoniaque; est décomposé par l'eau avec formation d'un acide hydrofluoarsénieux (peu étudié).

3. Chlorure AsCl³, Bromure AsBr3, Iodure AsI³.

Préparation.— 1° Par l'action directe de Cl. Br, I. sur As, à une température appropriée. — Pour $AsCl^3$, faire passer un courant de Cl sec sur As chauffé dans une cornue tubulée, munie d'un récipient, dans lequel se condense $AsCl^3$, sous forme d'un liquide jaune, renfermant un excès de Cl, qu'on enlève par rectification sur As en poudre. Pour $AsBr^3$, faire agir directement Br sur As pulvérisé, et distiller à 220° le produit de la réaction, ou bien traiter As par une solution de Br dans le sulfure de carbone qui abandonne en cristaux, par évaporation, le bromure d'arsenic formé; pour AsI^3, chauffer directement un mélange d'I et d'As en poudre au

bain de sable (dans une fiole). L'iodure formé se sublime et se dépose en cristaux rouges sur les parties froides de la fiole; ou bien traiter l'As en poudre par une solution d'I dans le sulfure de carbone qui dissout l'iodure formé et l'abandonne par l'évaporation.

Propriétés physiques.—Le chlorure est liquide, b. à 134°, ne se solidifie pas à—29°, répand à l'air d'abondantes fumées blanches très dangereuses à respirer.

Le bromure est solide, f. à 20°, b. à 230°, peut cristalliser.

L'iodure se présente en lamelles brillantes d'un rouge brique, f. et b. sans se décomposer.

Propriétés chimiques.—Tous décomposables par l'eau.

Le chlorure, par un excès d'eau, donne les acides arsénieux et chlorhydrique, et par une petite quantité d'eau, on a AsOCl (chlorure d'arsénosyle) et HCl. Au chlorure d'arsénosyle correspond un hydrate cristallisé AsOClHOH (type au maximun).

Le bromure se comporte comme le chlorure.

L'iodure, par une petite quantité d'eau, donne des composés iodoxygénés, mais se dissout dans un grand excès d'eau froide (la solution jaune, acide, inaltérable à l'air, semble contenir le composé suivant: As^2O^3, 6 HI, auquel correspond la combinaison $As^2O^3$6 KI).

4. *Arséniures.*

Ces corps correspondent généralement au type AsR^3 simple ou doublé; toutefois, la plupart des arséniures naturels (ceux de Co, de Ni, de Fe) appartiennent aux types MAs et MAs^2.

Préparation. — 1° Fusion des métaux avec As ou réduction des arsénites et arséniates par un flux réducteur; 2° action de AsH^3 sur certaines solutions métalliques.

Propriétés. — Caractères généraux des alliages ; plus cassants et plus fusibles que les métaux combinés à As; résistent à la chaleur, sauf celui de Sb, et ceux des métaux riches en As, qui perdent ce métalloïde ; donnent de l'anhydride arsénieux par calcination à l'air, se transforment en arséniate de K et en oxyde métallique par calcination avec un mélange de nitrate et de carbonate de K. Les arséniures alcalins sont décomposés par l'eau, avec production d'ydrogènes arséniés gazeux et solides. Ceux des métaux attaquables par HCl donnent AsH^3, et un chlorure métallique. On obtient une masse brune d'arséniate et d'arséniure de K, en traitant KOH fondu par As. Cette masse, décomposable par H^2O, causa la mort de Gehlen, par le dégagement d'hydrogène arsénié auquel elle donna lieu.

5° *Anhydride arsénieux.*

Préparation. — 1° Produit accessoire de la fabrication de Ni et Co; 2° s'obtient par grillage du mispickel ; ce grillage se fait dans de grands moufles, d'où les vapeurs sont dirigées dans de longs canaux légèrement inclinés (ou dans un bâtiment divisé en compartiments) où se dépose l'anhydride arsénieux, à l'état de farine (fleur d'arsenic). On le purifie par une nouvelle sublimation, dans une chaudière en fonte, surmontée d'une série de cylindres en tôle, sur les parois desquels se condense l'anhydride en masse vitreuse. Les vapeurs non condensées arrivent et se déposent dans une caisse en bois.

Propriétés physiques.. — Densité de vapeur: trouvée 188, théorique 198; formule correspondante As^4O^6; deux états allotropiques: 1° masse blanche vitreuse amorphe, lorsqu'il est récent; 2° masse opaque porcelanée cristalline, quand il est ancien. La transformation de l'anhydride vitreux en anhydride porcelané, marche de la périphérie au centre; elle est hâtée par l'ébullition ou par la trituration. L'anhydride arsénieux fond sous pression, et se montre vitreux par refroidissement; b. à. 200 dans un tube ouvert et se dépose en anneau blanc sur les parties froides.

Propriétés chimiques. — Chauffé: 1° avec HCl, il se volatilise partiellement à l'état de chlorure arsénieux; 2° dans un courant de Cl, il se transforme en chlorure arsénieux et anhydride arsénique, qui, à son tour, se dédouble en oxygène et anhydride arsénieux à une température suffisante. La solution aqueuse d'anhydride arsénieux a une réaction faiblement acide: elle réduit le bichromate de K et se transforme en solution d'acide arsénique sous l'influence des métalloïdes halogènes. Elle est décomposée par un courant électrique faible, avec dépôts d'As métalloïdique au pôle négatif, et par un courant intense avec dégagement d'AsH^3.

L'anhydride arsénieux donne avec l'anhydride sulfurique une combinaison cristalline déliquescente, décomposable par l'eau, et dédoublable par la chaleur. Ces cristaux se rencontrent quelquefois dans les produits de grillage des minerais arsénifères sulfurés.

A l'anhydride arsénieux correspond un émétique, dérivé de la crême de tartre, par substitution du radical arsénosyle à un H typique basique. L'anhydride arsénieux se dissout dans l'anhydride acétique, en donnant un liquide sirupeux incolore, se prenant par le froid en une masse vitreuse, décomposable

par l'eau. Chauffé à 200°, ce produit laisse un résidu d'As métallique, et donne un dégagement de l'anhydride carbonique avec des traces d'hydrogène arsénié.

Distillé avec un acétate alcalin, As^2O^3 donne du cacodyle reconnaissable à son odeur fétide particulière.

Acide arsénieux. — Inconnu à l'état libre ; on peut admettre son existence dans la solution aqueuse d'anhydride ; on connaît, en effet, les trois sortes d'arsénites qu'on en peut dériver par substitution plus ou moins complète des métaux à l'H typique, arsénites mono bi et tri-métalliques.

Ce sels sont assez instables et ont été peu étudiés.

6° Arsénites.

Les arsénites alcalins sont solubles et difficilement cristallisables. L'anhydride carbonique de l'air décompose peu à peu leurs solutions. O de l'air les transforme partiellement en *arséniates.* L'arsénite monopotassique s'obtient par digestion de l'anhydride arsénieux avec KOH, ou par fusion de 1 mol. d'anhydride avec 2 mol. de carbonate de K la solution évaporée en consistance sirupeuse et abandonnée quelque temps à 30°, dépose des cristaux. — L'arsénite bipotassique s'obtient de même, sous forme d'une masse visqueuse renfermant de petits cristaux.

Les arsénites alcalino-terreux sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides étendus et dans les sels ammoniacaux. On les obtient sous forme de précipités blancs pulvérulents, en ajoutant une solution d'anhydride arsénieux dans un excès d'hydrates de Ba, Sr, Ca. (on n'obtient pas de précipité, si à de l'hydrate de Ba, de Sr, de Ca, on ajoute de l'acide arsénieux en excès).

Les autres arsénites sont insolubles et s'obtiennent par précipitation. Les plus importants sont ceux de cuivre, de fer et de plomb. L'arsénite monocuprique se prépare par digestion du carbonate de Cu avec l'anhydride arsénieux ; il est vert jaunâtre, amorphe. L'arsénite bicuprique s'obtient par précipitation (vert de Scheele). L'arsénite tri-cuprique est d'un vert plus franc et s'obtient aussi par double décomposition.

Ces arsénites se dissolvent dans l'ammoniaque et dans KOH ; la solution ammoniacale évaporée donne des cristaux bleus, insolubles dans l'eau (arséniate cupro-ammonique), accompagnés d'un dépôt jaunâtre d'arsénite cuivreux; la solution potassique s'altère, dépose de l'oxyde cuivreux et retient de l'arséniate de K.

L'arsénite bi-ferreux est un précipité blanc très altérable, soluble dans l'ammoniaque. L'arsénite ferrique s'obtient allié à de l'hydrate ferrique et à de l'eau par précipitation du chlorure ferrique au moyen de l'arsénite de K, ou par digestion de l'hydrate ferrique avec l'anhydride arsénieux.

Les arsénites de plomb sont idioélectriques.

7° Pyroarsénites et Métaarsénites

On a obtenu :

1° Le pyroarsénite de magnésium par dessiccation de l'arsénite bi-magnésique; 2° le pyroarsénite d'étain par précipitation ; 3° le pyroarsénite de manganèse, en chauffant à 100° l'arsénite manganeux; 4° le pyroarsénite acide de potassium, en faisant digérer à 100° du carbonate de K, avec de l'anhydride arsénieux : on obtient, sous forme de prismes rectangulaires, un arsénite $(KH^2AsO^3)^2,As^2O^3$, qui chauffé à 100°, devient pyroarsénite acide;

8° Métarsénites

Le pyroarsénite acide, chauffé plus fortement dans un courant d'air sec, fond en un liquide jaune, se concrétant en une masse visqueuse jaune déliquescente, constituant un métarsénite.

En faisant bouillir le carbonate de K avec l'anhydride arsénieux, celui-ci ne chasse que les 3/4 environ de l'anhydride carbonique, et la solution donne par la concentration, des cristaux qui, chauffés à 100° donnent une masse cristalline qui renferme :

$$\underset{\text{Pyroarsénite}}{K^2H^2As^2O^5} + \underset{\text{acide métarsénieux.}}{As\begin{cases}O\\OH\end{cases}} \qquad \text{(Bloxam).}$$

9° Anhydrosulfide arsénieux, trisulfure d'arsenic, orpiment.

Préparation. — 1° Par précipitation par l'hydrogène sulfuré d'une solution d'anhydride arsénieux dans HCl : 2° par sublimation d'un mélange en proportions convenables d'As ou d'anhydride arsénieux et de S (enlever à l'eau bouillante l'excès d'anhydride arsénieux).

Propriétés physiques.— Le sulfure précipité est jaune citron, un peu soluble dans l'eau bouillante qui se colore en jaune; le sulfure sublimé est en masses cristallines jaune orange, d'un aspect nacré.

Propriétés chimiques. = Facilement soluble dans l'ammoniaque, dans les alcalis et les corbonates alcalins, et mieux

dans les sulfures alcalins ; il se forme des sulfarsénites accompagnés d'arsénites, dans le cas des alcalis et des carbonates alcalins. Attaquable par l'acide nitrique ou par l'eau régale, avec production d'acides arsénique et sulfurique; brûle à l'air avec une flamme pâle; est partiellement réductible en chlorure par une ébullition prolongée avec HCl concentré; décomposable par un contact prolongé avec l'eau en anhydride arsénieux et hydrogène sulfuré ; donne, quand on le chauffe avec KCy, CKCyS et un anneau d'As.

10° Sulfarsénites et Pyrosulfarsénites.

L'acide sulfarsénieux non isolé, peut être considéré comme existant dans la liqueur limpide jaune, obtenue en traitant une solution aqueuse d'anhydride arsénieux par l'hydrogène sulfuré. On sait que cette liqueur ne se trouble que par l'addition d'un acide; plusieurs sels correspondant à cet acide, considérés comme des sulfures doubles, sont connus.

Préparation. — 1° Dissolution du sulfure arsénieux dans les sulfures alcalins (sulfarsénites alcalins); 2° par double décomposition ou par fusion d'un mélange de sulfures (sulfures insolubles).

Propriétés. — Les sulfo-arsénites alcalins et alcalino-terreux, sont solubles ; leurs solutions sont jaunes, et quand elles sont concentrées, elles se dédoublent en sulfarséniate soluble et hyposulfarsénite, qui se dépose à l'état de poudre brune. Leurs sels alcalins résistent à l'action de la chaleur ; les autres donnent un sublimé d'orpiment et un résidu de sulfure métallique; l'addition de l'alcool, à un sulfarsénite dimétallique précipite un sulfarsénite trimétallique, tandis qu'il reste en

dissolution un sulfarsénite monométallique. Quand on dissout le sulfure arsénieux dans le sulfure de potassium, on obtient le métasulfarsénite AsSSK. Cette solution se trouble par l'évaporation, et abandonne de l'hyposulfarsénite brun. En dissolvant le sulfure arsénieux dans les sulfures sodique ou lithique, on obtient de même AsS,SNa, AsS,SLi.

Mais, en dissolvant le sulfure arsénieux dans l'hydrate ou le sulfhydrate ammonique, on obtient le pyrosulfarsénite — $As^2 S^5 (NH^4)^4$ qui se dépose par évaporation ou par addition de C^2H^6O. — Si on ajoute le sulfure ammonique avant l'alcool, celui-ci produit un trouble qui disparaît de nouveau et la liqueur dépose peu à peu des cristaux penniformes de sulfarsénite normal $AsS^3 (NH^4)^3$.

11° Séléniure et tellure d'arsenic.

Se et Te peuvent donner avec As des combinaisons, correspondant au trisulfure. Le séléniure peut s'obtenir en traitant une solution chlorhydrique d'anhydride arsénieux par l'acide sélénhydrique.

B. — Combinaisons minérales correspondant au type AsR^5 simple ou condensé.

ANHYDRIDE ARSÉNIQUE; ACIDES ARSÉNIQUE, PYROARSÉNIQUE, MÉTA-ARSÉNIQUE ET LEURS SELS.

12° Anhydride arsénique.

Préparation. — Par déshydratation au rouge naissant des acides arsénique, pyroarsénique et métarsénique.

Propriétés physiques. — Masse blanche, amorphe, fusible au

rouge sombre, et présentant en cet état une densité égale à 3,7342; poids moléculaire 230.

Propriétés chimiques. — Donne l'acide normal par dissolution dans l'eau; se décompose en anhydride arsénieux et en oxygène à une température peu supérieure au rouge sombre; est réduit à l'état métalloïdique sous l'influence combinée de la chaleur et de C, ou de KCy, et donne avec l'anhydride arsénieux la combinaison $As^2O^5 2As^2O^3$.

13° Acide arsénique.

Préparation. — 1° Oxydation de l'anhydride arsénieux par l'acide azotique ou l'eau régale; 2° oxydation par le chlore de l'anhydride arsénieux en solution chlorhydrique concentrée.

Propriétés physiques. — Cristallise avec 1/2 molécule d'eau; très facilement soluble dans l'eau avec abaissement de température, déliquescent, f. à 100° avec perte de son eau de cristallisation: se présente alors sous une masse de fines aiguilles.

Propriétés chimiques. — La solution aqueuse est réduite à l'état de solution d'anhydride arsénieux par l'anhydride sulfureux, coloréé en jaune par l'acide sulfhydrique qui, à la longue et surtout par la chaleur, y occasionne un précipité de sulfure; H naissant en dégage de l'hydrogène sulfuré; Zn ou Fe seuls en dégagent H pur et un mélange d'H et d'hydrogène sulfuré en présence des acides sulfurique ou chlorhydrique.

14° Acide pyroarsénique.

Préparation. — Action d'une température de 140° à 180° sur l'acide orthoarsénique.

Propriétés physiques et chimiques. — Cristaux durs et brillants, réunis en masses compactes; très instable; soluble dans H^2O, avec élévation de température et transformation probablement en acide normal.

15° Acide métarsénique.

Préparation. — Action suffisamment prolongée d'une température de 200° sur l'acide pyroarsénique: la masse fondue, d'abord limpide, se trouble tout-à-coup, devient pâteuse, et se prend en un magma cristallin blanc et nacré.

Propriétés. - - Lentement soluble dans l'eau froide; passe probablement à l'état d'acide normal, en se dissolvant dans l'eau chaude.

16° Arséniates.

Préparation. — L'arséniate tripotassique s'obtient en saturant par KOH l'acide arsénique ou les arséniates bi ou monopotassiques; l'arséniate bipotassique en reprenant par l'eau le produit de la fusion de l'anhydride arsénieux avec KOH; l'arséniate monopotassique en ajoutant de l'acide arsénique aux sels précédents, ou en reprenant par l'eau le produit de la fusion des parties égales d'azotate de

potassium et d'anhydride arsénieux. Les arséniates sodiques se préparent comme les potassiques correspondants.

On obtient un arséniate monosodico-monoammonique en faisant cristalliser ensemble des solutions d'arséniate bisodique et biammonique. Le sel obtenu, saturé par l'ammoniaque, donne des lamelles peu brillantes d'arséniate monosodico-diamonique.

Les arséniates bibarytique, bistrontique, bicalcique, s'obtiennent par double décomposition. Les métaux pesants ont une tendance à former des sels trimétalliques, même quand on les précipite par des mono ou biarséniates métalliques. Par précipitation, on obtient aussi des arséniates doubles, tel que l'arséniate ammoniaco-magnésien. Par précipitation également, la plupart des arséniates s'obtiennent à l'état amorphe, mais deviennent quelquefois cristallins par une ébullition prolongée.

Propriétés. — Généralement isomorphes avec les phosphates. Les monométalliques sont très solubles dans l'eau, leur réaction est très acide; par la calcination, ils se transforment en métarséniates. Les bi ou trimétalliques alcalins sont seuls solubles, les bimétalliques calcinés se transforment en pyroarséniates.

17° Métarséniates, pyroarséniates.

S'obtiennent: les premiers, par calcination des arséniates monométalliques, les seconds, par calcination des arséniates bimétalliques. Ceux de ces sels qui sont solubles se comportent dans leurs solutions comme des arséniates; en un mot, les métarséniates et les pyroarséniates ne paraissent pas exister en solution aqueuse.

18. Anhydrosulfide sulfarsénique, pentasulfure d'arsenic.

Préparation. — 1° Fusion du trisulfure avec S, ou ce qui revient au même, du précipité que donne l'hydrogène sulfuré avec l'acide arsénique (ce précipité, en effet, d'après H. Rose et Ludwig, n'est pas du pentasulfure, mais bien un mélange de S et de trisulfure; 2° précipitation par HCl faible d'une solution étendue d'un sulfarséniate.

Propriétés. — Jaune, fusible et sublimable sans altération; très soluble dans les hydrates et les sulfures alcalins.

19. Sulfarséniates, pyrosulfarséniates, métasulfarséniates.

Préparation. — 1° Dissolution du pentasulfure d'arsenic dans un sulfure alcalin (pyrosulfo-arséniate).

2° Action de l'hydrogène sulfuré ou du sulfhydrate ammonique (suivie de l'action de la chaleur) sur les solutions des arséniates.

3° Fusion du pentasulfure d'arsenic avec un carbonate alcalin (le produit reste mélangé à arséniate et sulfate).

4° Ébullition du pentasulfure avec lessive alcaline (produit accompagné d'arséniate).

5° Double décomposition pour les sulfoarséniates insolubles.

Propriétés. — Les sels alcalins sont solubles, leur solution est jaune ou rouge; cristallisables, inaltérables par la chaleur; les autres sont décomposables par la chaleur, en totalité ou en partie; décomposables par les acides, même par CO^2.

20° Sulfoxyarséniates.

Ces sels dérivent de l'acide sulfoxyarsénique (non isolé).

En faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans les solutions des arséniates, la substitution du S à l'O n'est pas d'abord totale, et on obtient en premier lieu les sulfoxyarséniates, qu'une action plus prolongée de l'hydrogène sulfuré transforme ensuite en sulfo-arséniates (Bouquet et Cloez).

Le sulfoxyarséniate de H^2KAsO^3S seul a été étudié ; il est blanc, cristallisé en petits prismes, peu solubles dans H^2O.

C. — Combinaisons minérales ne correspondant pas aux types précédents.

Elles sont peu nombreuses.

21° Hydrure d'arsenic solide As^4H^2

Préparation. — 1° Par décomposition de l'arséniure de K par l'eau (Gay-Lussac et Thenard) ; 2° par décomposition de l'eau par la pile, en employant As comme électrode négative ; 3° par décomposition spontanée d'AsH^3 conservé dans des flacons ; 4° par l'action d'H naissant sur les composés oxygénés d'As, en présence de l'acide nitrique et en l'absence des matières organiques ou de métaux autres que le zinc (Blondlot) ; 5° par l'action de AsH^3 sur $AgNO^3$ (?) (Blondlot) ; 6° par l'action de HCl sur un alliage de 1 partie d'As et de 5 parties de Zn (Wiedorhold).

Propriétés. — Se présente sous différents aspects : obtenu par le premier, le troisième et le quatrième procédé, c'est

une poudre noire ; par le dernier, c'est une poudre rouge brun, insoluble dans H^2O, C^2H^6O et $C^4H^{10}O$; décomposable en ses éléments par une température de 200°, inflammable en contact d'HNO^3 ; fumant, décomposable avec incandescence par les métalloïdes halogènes, lentement transformable en arséniate par les alcalis.

22° *Bisulfure d'arsenic, réalgar* As^2S^2.

Préparation. — 1° Par distillation d'un mélange de pyrite et de mispickel ; 2° par fusion de 75 parties As avec 32 parties S.

Propriétés. — En masse rouge, à cassure conchoïde, dure et cassante ; densité 3,5 à 3,6 ; fusible, susceptible de cristalliser par fusion et par sublimation, brûlant avec formation d'anhydrides arsénieux et sulfureux, transformable par le salpêtre, sous l'influence de la chaleur, en arséniate et en sulfate de K ; soluble dans KOH avec production d'arsénite et d'hypo-sulfarsénite de K, et de sous-sulfure d'As, soluble dans les sulfures alcalins ; donnant par fusion, avec les sulfures métalliques, des sulfosels dits hyposulfarsénites $M^2SAs^2S^2$.

Sous-sulfure d'arsenic As^2S.—Se dépose par la dissolution de As^2S^2 dans KOH; se présente en poudre noire, brunâtre, inflammable au-dessus de 100°, dédoublable par la distillation en trisulfure et en arsenic.

As^2O (?) — Le composé auquel Bousdorff a assigné cette formule n'est peut-être qu'un mélange d'As et d'As^2O^3; couche grisâtre qui se dépose sur la surface de l'As métalloïdique abandonné à l'air humide.

§ II. — COMBINAISONS ORGANIQUES (ARSINES).

A. Arsines correspondant au type AsR^3 et leurs dérivés.

On ne connaît que les arsines tertiaires, c'est-à-dire celles qui dérivent de l'hydrogène arsénié, par substitution de trois radicaux alcooliques, à H^3.

Préparation. — 1° Action des éthers bromhydriques ou iodhydriques sur l'arséniure de sodium. On distille un mélange des deux corps, on rectifie le produit brut en recueillant ce qui passe entre les limites de température voisine du point d'ébullition de l'arsine que l'on se propose d'obtenir.

2° Action d'$AsCl^3$ sur les composés organo-métalliques du zinc.

Réaction énergique, nécessitant opération lente et à basse température.

Propriétés communes. — Ne se combinent pas aux hydracides; se combinent aux iodures des radicaux alcooliques, avec production d'iodures d'arsonium quaternaires; se combinent directement à deux atomes de chlore, de brome, d'iode, à un atome d'oxygène, de soufre, de sélénium, de tellure, et forment ainsi des corps dans lesquels les 5 atomacités de l'As sont saturées.

Les iodures d'arsonium quaternaires fournissent par l'hydrate d'argent les hydrates d'arsonium; bases fortement alcalines, attirant l'eau et l'anhydride-carbonique de l'atmosphère, chassant l'ammoniaque des sels ammoniacaux, et précipitant les oxydes métalliques; décomposables par la distillation, avec production d'eau, d'arsine tertiaire et d'un

hydrocarbure qui diffère du radical contenu dans l'hydrate par H en moins.

Par exception, l'hydrate de tétraméthylarsonium, au lieu de donner du méthylène qui n'existe pas à l'état libre, donne de l'alcool méthylique.

Les oxydes des arsines se comportent comme des anhydrides basiques et donnent des sels définis.

Triéthylarsine : $As(C^2H^5)^3$.

Propriétés physiques. — Liquide oléagineux, incolore, très réfringent, b. à 140°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, dans l'éther; densité, 1,151 à 16°; densité de vapeur 5,278; fume à l'air et s'enflamme spontanément par la plus légère chaleur.

Propriétés chimiques. — Se change en oxyde de triéthylarsonium, quand on le conserve sous l'eau, dans un flacon incomplètement bouché; donne de l'azotate de triéthylarsonium par l'acide azotique à 1,42, réduit l'acide sulfurique à l'état d'anhydride sulfureux.

Sels de Tetréthylarsonium : Généralement solides, facilement cristallisables, solubles dans l'eau, saveur amère, sans odeur, inoffensifs. Le radical $(C^2H^5)^4$ As n'a pas été isolé. Le chlorure en solution concentrée précipite à froid par $PtCl^4$.

Triméthylarsine : $(CH^3)^3As$. — Liquide incolore, mobile, b. à 100°, se forme par la distillation du tétraméthylarsonium; l'iodure de tétraméthylarsonium s'obtient lui-même par l'action du cacodyle sur l'iodure de méthyle.

Action des éthers dibromhydriques des glycols sur les arsines.

Par cette action, M. Hoffmann obtient à l'état de bromures des arsoniums particuliers, qui résultent de l'addition du radical bromméthyle ou d'un homologue à l'arsine. Ces corps renferment Br à deux états différents, et lorsqu'on les traite par le nitrate d'argent, un seul atome de ce métalloïde est précipité. Sous l'influence d'H naissant, on produit le bromure d'un arsonium quaternaire qui, chauffé avec l'oxyde d'argent humide, donne lieu à deux réactions différentes : perte de HBr et substitution de OH à Br, d'où résultent des hydrates d'arsonium ; ou substitution de $(OH)^2$ à Br^2 d'où résulte l'hydrate d'un arsonium oxéthylique ou analogue.

Cette seconde réaction est plus difficile que la première. Ces bases ont leurs sels, et traitées par le perbromure de phosphore, régénèrent les composés bromméthyliques (ou analogues). Les bromures bromméthyliques des arsines peuvent se combiner à une molécule des divers ammoniaques tertiaires, et donner ainsi naissance à des bromures d'ammonium diatomiques. Le bromure d'éthyle bromé peut donner lieu aux mêmes réactions (Hoffmann).

B.— Arsines ne correspondant pas au type AsR^3.

ARSENDIMÉTHILE DU CACODYLE $(C^2H^6)^2As^2$, ET SES DÉRIVÉS.

Préparation.—Se rencontre mélangé avec l'oxyde de cacodyle dans l'alkarsine ou liqueur fumante de Cadet, qui se forme dans la distillation d'un mélange d'anhydride arsénieux et d'acétate de potassium.

Propriétés physiques. — Liquide incolore, assez mobile, réfringent, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'acide sulfurique, d'odeur fétide, alliacée; b. à 170°; se solidifie à — 6° en une masse semblable à de la glace, densité de vapeur = 7,15.

Propriétés chimiques. — Inflammable spontanément à l'air avec dégagement de vapeurs d'anhydride arsénieux; donne avec O arrivant bulle à bulle, d'abord du protoxyde de cacodyle, puis du bioxyde, puis de l'acide cacodylique, forme avec S des combinaisons de même ordre : protosulfure, bisulfure de cacodyle, et acide sulfo-cacolidylique; se combine avec les métalloïdes halogènes et fournit des chlorures, bromures, iodures; peut former avec les mêmes éléments des composés correspondant au type AsR^5, qui peu stables, ont tendance à revenir au type AsR^5. C'est ainsi que les trichlorure, tribromure, triodure de cacodyle, perdent par la distillation une molécule de chlorure, bromure ou iodure de méthyle, et donnent les chlorure, bromure, iodure du radical arsenmonométhyle, tétratomique et non isolable. Par l'oxyde d'argent humide, ces derniers échangent dans une première action 2 atomes des métalloïdes halogènes contre un atome d'O, et donnent l'oxyde d'arsenmonométhyle qui fait fonction d'anhydride basique ou d'anhydride acide; puis, par une deuxième action du réactif, l'anhydride ou l'acide $(CH^3AsO)(OH)^2$. Le CH^3AsCl^2 dissous dans CS^2, et refroidi à — 10°, absorbe Cl^2, en donnant de gros cristaux de tétrachlorure ($AsCH^3Cl^4$) très instables, et se dédoublant en chlorure de méthyle et d'arsenic, dès qu'on retire le vase du mélange réfrigérant.

ÉTHYLCACODYLE ET SES DÉRIVÉS.

Préparation.— 1° Action du biodure d'éthyle sur l'arséniure de K ou de Na ; il se forme en même temps divers produits arsénioéthyliques.

2° Réduction de l'iodure d'éthycacodylique par le Zn.

Propriétés physiques.— Liquide oléagineux, jaune clair, réfringent, b. à 185°; odeur fétide, alliacée, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool.

Propriétés chimiques. — Spontanément inflammable à l'air, brûle avec une flamme livide, par une action mélangée de l'air ou de O ; donne une série de composés parallèle à celle du cacodyle. L'iodure d'arsendiéthyle ou l'arsendiéthyle lui-même, réagissent sur l'iode et fournissent l'iodure d'arsenmonoéthyle, radical tétraatomique non isolé, et se conduit comme le cacodyle avec l'oxyde d'argent, formant l'acide arsenmonoéthylique correspondant à l'acide arsenmonométhylique.

En résumé, de ce qui précède sur les combinaisons de As avec les radicaux alcooliques, il suit:

1° Que As donne avec les radicaux alcooliques des combinaisons correspondant au type ammonium, et fonctionnant à la manière de radicaux mono-atomiques ;

2° Que les sels haloïdes des radicaux précédents, soumis à des influences dissociantes, perdent des chlorure, bromure, iodure du radical alcoolique, et donnent des combinaisons moins saturées, fonctionnant comme des radicaux d'une atomicité supérieure à 1. Tels sont :

L'arsenmonométhyle	$(CH^3As)^{IV}$ non isolé.
L'arsendiméthyle (cacodyle)	$((CH^3)^2As)^{III}$
La triméthylamine	$((CH^3)^3As)^{II}$
Le tétraméthylarsonium	$((CH^3)^4As)^{I}$
La pentaméthylarsine	$((CH^3)^5As)^{0}$

Cette dernière combinaison, inconnue à l'état de pureté, se forme probablement par l'action du Zn méthyle sur l'iodure du tétraméthylarsonium.

CHAPITRE III

Parallèle entre l'arsenic et ses congénères.

L'azote, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth et l'uranium, forment une famille naturelle: chaque terme donne une série de combinaisons parallèle à celle que donne l'un quelconque de ses congénères. La série peut ne pas être aussi complète pour les uns que pour les autres; mais il n'est pas moins vrai qu'ils présentent des fonctions chimiques semblables, qu'ils peuvent se substituer les uns aux autres sans altérer la structure générale des molécules. Ces corps, classés dans l'ordre ci-dessus indiqué, constituent une série dans laquelle les propriétés vont en se modifiant progressivement des premiers aux derniers; il sont de moins en moins électronégatifs et tendent vers l'état métallique.

Les poids atomiques s'élèvent graduellement du premier terme, l'azote au dernier, abstraction faite de l'uranium.

L'azote est caractérisé par ses propriétés négatives; il se combine indirectement avec certains corps: le Bo, le Ti, le C, l'H et l'O, mais dans des condition toutes spéciales.

Les propriétés de la famille sont le plus manifestement offertes par le Ph et l'As: ces deux corps se présentent sous deux états allotropiques, surtout bien caractérisés pour le Ph. L'arsenic n'est pas sans analogie avec le Ph rouge: comme celui-ci, il se sublime sans fondre, à moins d'opérer sous pression.

La molécule libre de l'azote ne comprend que deux atomes; celles de P, As et probablement Sb, Bi, en contiennent chacune quatre.

Les combinaisons hydrogénées correspondent toutes au type de l'ammoniaque. Celle du bismuth n'est pas connue.

Elles présentent de légères différences dans leur manière de se comporter en présence d'une solution de nitrate d'argent: l'ammoniaque donne un précipité d'oxyde immédiatement soluble dans un excès; les hydrogènes phosphoré et antimonié donnent des précipités bruns de phosphore et d'antimoniure d'argent.

L'hydrogène arsénié donne un précipité d'Ag métallique.

Elles diffèrent encore par leurs actions sur les acides; ainsi, tandis que l'ammoniaque se combine aux acides normaux, pour donner des sels dans lesquels les 5 atomicités de l'azote se trouvent satisfaites, et aux anhydrides pour former un mélange d'amide et de sel ammoniacal, l'hydrogène phosphoré ne jouit de cette propriété qu'à l'égard d'HBr et d'HI, ou à basse température; ni l'hydrogène arsénié, ni l'hydrogène antimonié ne la présentent.

Elles se rapprochent par leur mode de formation: action de H naissant sur les composés oxygénés du métalloïde. Dans le cas de l'azote, il se forme un sel ammoniacal, vu la tendance de l'ammoniaque formée à s'unir à l'acide nitrique et la stabilité des sels ammoniacaux à la température ordinaire. La combinaison hydrogénée de l'azote contient, condensés en 2 volumes, 1 volume d'azote et 3 volumes d'hydrogène; les combinaisons hydrogénées de ses congénères contiennent, condensés en 2 volumes, un demi volume de vapeur du métalloïde et 3 volumes d'H.

Combinaisons avec les métalloïdes halogènes. — Correspondent soit au type non saturé, soit plus souvent au type saturé

$AsCl^3$	$PhCl^3$	$AsCl^3$	$SbCl^3$	$BiCl^3$
inconnu	$PhCl^5$	$AsCl^5$	$SbCl^5$	$BiCl^5$

Décomposables par l'eau, avec production d'un hydracide et d'un sel oxygéné. Si l'action de l'eau est convenablement ménagée, on obtient des corps dans lesquels l'O remplace 2 Cl; l'hydrogène sulfuré agit quelquefois comme son congénère, l'eau:

		AsO Cl.	SbOCl.	BiOCl.
$PhO\ Cl^3$	»	$SbO\ Cl^3$	»	NOCl et PhOCl sont inconnus.
$PhS\ Cl^3$	»	$SbS\ Cl^3$	»	

Acides. — *Les acides saturés* du type $R^7(OH)^5$ simple ou condensé, ne correspondent à aucun corps connu; mais on connaît des anhydrides complets ou non.

L'usage a imposé, à l'égard des acides, une nomenclature défectueuse, en ce sens que des acides de constitution semblable n'ont point reçu des noms semblables, ainsi, les composés NO^2OH et SbO^2OH se nomment le premier acide nitrique, le second acide antimonique. Mais les composés semblables PhO^2OH et AsO^2OH se nomment acides métaphosphorique et métarsénique. Les composés $PhO(OH)^3$ et $AsO(OH)^3$ se nomment acides phosphorique et arsénique, dénomination semblable à celle de NO^2OH, dont la constitution moléculaire n'est point la même. Les composés $Ph^2O^7H^4$ et $As^2O^7H^4$ se nomment acides pyrophosphorique et pyroarsénique, tandis que l'acide correspondant de Sb a été désigné par M. Frémy sous le nom d'acide métaantimonique.

Autres combinaisons oxygénées. — Dans les séries de As, Sb et Bi, on connaît des oxydes du type hypoazotide.

L'hypoazotide au contact de l'eau et des bases, fonctionne comme l'oxyde double des radicaux des acides azoteux et azotique. Les congénères ont probablement une constitution analogue; ils manquent dans les séries de P et As.

En comparant la tendance des métalloïdes pentatomiques à produire des oxydes, on voit que cette tendance est au maximum chez l'azote qui fournit les deux oxydes azoteux et azotique qui sont inconnus dans les autres séries; toutefois, le bismuth donne l'oxydule Bi^2O^2 que l'on peut formuler BiO pour montrer son analogie avec AzO. Par contre, la tendance à produire des sulfures est nulle dans l'azote, et au maximum pour Ph et As; elle est intermédiaire pour Sb et Bi.

CHAPITRE IV.

Principales préparations et eaux minérales arsenicales.

1° A BASE D'ANHYDRIDE ARSÉNIEUX : *Solution de Boudin.*—Solution à $^1/_{1000}$ obtenue par ébullition de $^1/_4$ h. et filtration. —*Injection Boudin.* Faite de 50 gr. de la solution ci-dessus, additionnée de 100 gr. d'eau. — *Poudre Boudin*, — Mélange intime d'anhydride arsénieux et de sucre (: : 0,005:1) dose; 1 à 2 gr. par 24 heures. — *Pilules de Dioscoride* (Trousseau). Chaque pilule contient 1 milligr. d'anhydride et est faite avec la poudre d'amidon et le sirop de gomme, 1 à 2 par jour. — *Pilules asiatiques.* Chacune renferme 5 millig. de principe actif associé au poivre noir et à la gomme arabique par le moyen de l'eau.

2° A BASE D'ARSÉNITE DE POTASSE. — *Soluté arsénical de Devergie.*—Solution d'arséniate de potassium contenant 0 mil. 2 d'anhydride arsénieux pour 1 d'eau, aromatisée par alcoolat de mélisse et colorée pour éviter les méprises, par teinture de cochenille. — Dose : 10-20 grammes.

Liqueur de Fowler. Renferme $^1/_{100}$ d'anhydride arsénieux. Dose 5-10 gouttes.

Cigarettes arsenicales.—Arsénite de K 1 gr., eau 20 gr.; faire absorber par du papier non collé; diviser en 20 parties, et rouler chaque partie en cigarette.

3° A BASE D'ARSÉNITE DE ZINC.— *Granules d'arsénite de zinc.* Chacune contient 2 mgr. 5 d'arsénite de zinc associés au sucre de lait. — *Pilules d'arsénite de Zn et d'aconit.* Chacune renferme 2 mgr. d'arsénite, 4 centigr. d'extrait d'aconit.

4° A BASE D'ARSÉNIATE BISODIQUE ; LIQUEUR DE PÉARSON. —Solution à 1/600; dose: 20 gouttes au début.

5° A BASE D'ARSÉNIATE AMMONIQUE. —LIQUEUR DE BIETT.—Solution à 1/500.

6° A BASE D'ARSÉNIATE DE FER. — *Pilules de Biett.* — Chacune contient 3 mgr. d'arséniate de fer associé à l'extrait de houblon et à la poudre de guimauve.

7° A BASE D'IODURE D'ARSENIC. — *Pilules d'iodure d'arsenic.* Chacune renferme 1 centigr. d'iodure pur, 4 centigr. d'extrait de ciguë.

Poudre fébrifuge de Hecker.— Mélange de: orpiment 0,025, sucre blanc 0,60, huile d'anis 1/4 de goutte.

Pâte épilatoire. — Orpiment 1, chaux vive 16, amidon 10, mêler et conserver dans un flacon bien bouché. Au moment de s'en servir, en faire une bouillie claire avec de l'eau, et appliquer sur la peau à dénuder.

Pâte épilatoire des Turcs ou Rusma. — Orpiment 1, chaux vive 8; délayer dans du blanc d'œuf et un peu de lessive des savonniers, et employer ainsi à l'état de bouillie claire; plus active que la précédente.

Pour clore citons les principales eaux minérales arsenicales :

La Bourboulle, source Perrière et Choussy.	5 mgr	d'As par litre.
Bussang	2	
Cransac, source haute.	6,3	
Mont-Dore	0,45	
Plombières, source du Crucifix.	0,24	
— Ferrugineuse.	0,16	
— des Dames.	0,28	
— Sainte-Catherine.	0,2	

Vals, source Dominique, 3 milligram. d'arséniate de fer par litre.

Vichy, source Hauterive, 2 millig.		d'arséniate de soude par litre.
— Mesdames, 3 millig.		

FIN.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie.
Correspondant de l'Institut,
CHANCEL.

Vu :
Le Directeur de l'École,
J.-E. DIACON.

LISTE DES PRÉPARATIONS.

Orpiment artificiel.

Réalgar artificiel.

Solution d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique.

Liqueur de Fowler.

Acide arsénique.

Pâte épilatoire.

Pilules d'acide arsénieux.

Carbonate de potasse.

Iodure d'arsenic.